# Über die
# Einwirkung von Diazomethan
auf
# aromatische Nitrosoverbindungen.

---

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

**Wilhelm Schmitz**

aus Lippstadt.

STRASSBURG i. E.
Buchdruckerei C. & J. Gœller, Magdalenengasse 20.
1898.

Angenommen von der Fakultät den 24. November 1897.

Nachstehende Untersuchungen wurden im chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. H. Freiherrn von Pechmann ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, der herzlichen Dankbarkeit gegen meinen hochverehrten Lehrer, der meinen Studien freundliches Wohlwollen und Interesse entgegengebracht, und mir bei Ausführung meiner Arbeit stets in liebenswürdiger Weise mit Rat und That beigestanden hat, Ausdruck zu verleihen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0192

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

# Einleitung.

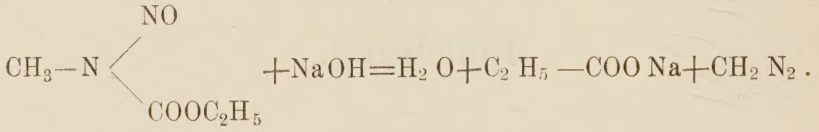
Nachdem es Curtius 1883 gelungen war, aus den Amidofettsäureestern die Diazofettsäureester darzustellen, blieben lange Zeit die Versuche, zum einfachsten Repräsentanten der Diazofettkörper — dem Diazomethan — zu gelangen, ergebnislos. Entsprechende Reactionen, wie sie in der aromatischen Reihe leicht zum gewünschten Ziele führen, auf die Amidokörper der Fettreihe übertragen, liessen hier im Stich. — v. Pechmann war es, 11 Jahre später, vorbehalten, die Darstellungsweise dieses interessanten Körpers zu zeigen. Derselbe machte die Beobachtung, dass bei der Einwirkung wässriger bezw. alkoholischer Alkalien auf acylierte Nitrosamine gelbe Dämpfe auftreten, welche mit Aether flüchtig, demselben eine intensiv gelbe Farbe verleihen. Die Eigenschaft der gelben ätherischen Lösung auf Zusatz einer ätherischen Jodlösung sofort unter lebhafter Stickstoffentwicklung entfärbt zu werden, wobei Jodmethylen entsteht; die Bildung von Methylalkohol auf Zusatz, von Wasser unter derselben Erscheinung; die Umwandlung anorganischer und organischer Säuren in ihre Methylester und zahlreiche weitere Beobachtungen liessen keinen

Zweifel darüber, dass in dem gelben Gas das langgesuchte

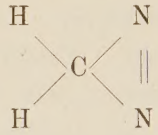
*Diazomethan*

gefunden war.

Hiernach verläuft die Reaction bei der Bildung des Diazomethans z. Bsp. aus Nitrosomethylurethan, das sich übrigens als das geeignetste Ausgangsmaterial erwiesen hat, nach folgender Gleichung:

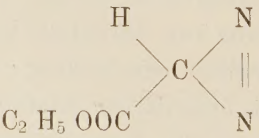


Das Diazomethan besitzt nicht die Structur der aromatischen Diazoverbindungen. Die Gruppe —N=N— ist in ihm beiderseits an ein und dasselbe C-atom gebunden, sodass für dasselbe sich die Constitution



ergiebt.

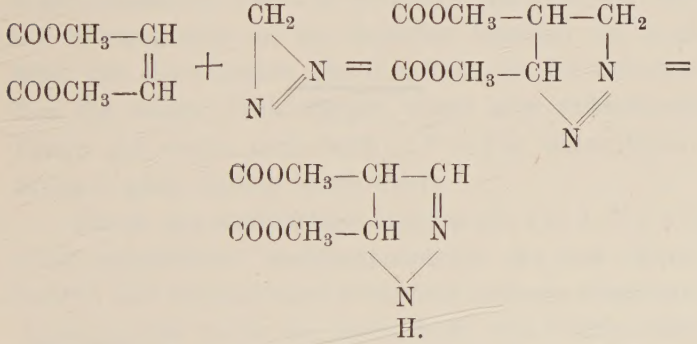
Diese Auffassung wird durch die Zusammensetzung und das Verhalten des Körpers geboten. Das Diazomethan entspricht somit dem Diazoessigester, dessen Muttersubstanz es ist, und dessen characteristisches Verhalten, jedoch in noch weit ausgeprägterem Masse es zeigt. Mit dem Auffinden des Diazomethans ist auch die anfangs vielfach diskutierte Frage über die Constitution des Diazoessigesters endgültig erledigt, und der Beweis für die Formel



erbracht.

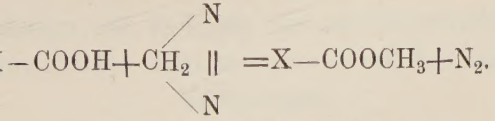
Wie ich bereits oben angedeutet, wurde das Diazomethan erkannt als solches durch seine ausserordentliche Reactionsfähigkeit. Nach der Art der Reaction lässt sich das Verhalten desselben von drei Gesichtspunkten aus betrachten.

1. Das Diazomethan wirkt addierend. Aehnlich wie Diazoessigester lagert sich das Diazomethan an ungesättigte Verbindungen an unter Bildung von wohlcharacterisierten Additionsprodukten, welche einen Diazolring enthalten. So entsteht z. Bsp. aus Fumarsäureester der Pirazolindicarbonsäureester[1]) nach der Gleichung:



2. Diazomethan wirkt methylierend unter Abgabe des gesamten Stickstoffs.

Verdünnte Säuren werden momentan unter Stickstoffentwicklung in die Methylester umgewandelt, was durch die Gleichung ausgedrückt werden kann:



Phenole gehen in die Anisole über; selbst Basen, sofern sie überhaupt alkylierbar sind, werden methyliert.

3. Ganz anderer Art ist das Verhalten des Diazomethans gegen aromatische Nitrosoverbindungen, wie

[1]) Ber. 27, II, 1890.

Nitrosobenzol, p-Nitrosophenol, p-Nitrosodimethylanilin und deren Homologe, welche zum Teil recht stürmisch reagieren. Auch hier tritt der gesamte Stickstoff aus, doch verläuft die Reaction in einer Weise, welche bis jetzt noch nicht beobachtet war; dieselbe aufzuklären, ist die Aufgabe dieser Untersuchung.

# Theoretischer Teil.

Aus dem Umstande, dass bei der Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosophenol ein Körper von schwach saurer, auf Nitrosodimethylanilin ein solcher von schwach basischer, auf Nitrosobenzol einer von neutraler Eigenschaft resultiert, war von vornherein anzunehmen, dass die Nitrosogruppe an der Reaction beteiligt ist, doch blieb der Mechanismus der Reaction und die Constitution der neuen Verbindungen lange eine schwebende Frage und wurde auch durch A. Nold in seiner Dissertation [1]) nicht richtig interpretiert.

Durch das ausführliche Studium der von A. Nold [2]) nicht aufgeklärten Spaltungsprodukte des aus Diazomethan und Nitrosobenzol erhaltenen Körpers vermittelst Acetanhydrid, sowie der Einwirkung von Diazomethan auf aromatische Nitrosobasen konnte nun nicht nur das experimentelle Material vermehrt, sondern es konnte auch auf Grund dieser Versuche die Constitution dieser Verbindungen einwandsfrei festgestellt werden.

## Constitution und Verhalten der aus Diazomethan und aromatischen Nitrosokörpern erhaltenen neuen Verbindungen.

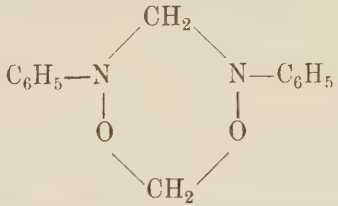
In seiner Dissertation hat A. Nold [3]) den aus Diazomethan und Nitrosobenzol erhaltenen Körper, als

[1]) Ueber Diazomethan. Inaug.-Diss., Tübingen 1897.

[2]) ebenda.

[3]) l. c.

ein Formaldehydderivat des Phenylhydroxylamins angesehen und sich der in einer kurzen, in der „Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich“ [1]) befindlichen Mitteilung ausgesprochenen Auffassung E. Bamberger's über die Constitution dieser Verbindung, die letzterer auch aus Formaldehyd und Phenylhydroxylamin erhalten hat, angeschlossen. Soviel Wahrscheinlichkeit nun auch im ersten Augenblick diese Formel



für sich hat, und ihre volle Bestätigung durch die verhältnismässig glatte Bildungsweise des Körpers aus Phenylhydroxylamin und Formaldehyd zu finden schien, so hat sie sich doch durch die in Nachstehendem aufgeführten Beobachtungen als unhaltbar erwiesen.

Auf Grund der obigen Formel hat A. Nold die durch Phenylhydrazin aus dem Reactionskörper erhaltene Verbindung von Hydrazoncharacter für ein neues Hydrazon des Formaldehyds gehalten, zumal es ihm gelang, dieselbe Verbindung aus Formaldehyd und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung zu erhalten. Trotzdem aber ist seine Annahme, es mit einem wahren Formaldehydhydrazon zu thun zu haben, hinfällig. Denn es unterliegt keinem Zweifel, dass die als Formaldehydhydrazon aufgefasste Verbindung das Osazon des Glyoxals ist; die Bildung des letzteren aus Formaldehyd und Phenylhydrazin ist nicht sehr überraschend und wohl am einfachsten durch die Annahme zu erklären, dass in der essigsauren Lösung zunächst eine Aldolcondensation des Aldehyds vor sich gegangen ist:

[1]) 1896, 178.

$$\begin{matrix} HCHO \\ HCHO \end{matrix} = \begin{matrix} HCHOH \\ | \\ HCO; \end{matrix}$$

der so gebildete Glykolaldehyd liefert dann mit Phenylhydrazin das Osazon des Glyoxals, wie dies bereits E. Fischer[1]) nachgewiesen hat. Weniger ersichtlich aber war es anfangs, wie aus einem aus Diazomethan gebildeten Körper Glyoxal entstehen kann. Es lag daher die Vermutung nahe, dass in dem aus Diazomethan und Nitrosobenzol, bezw. Formaldehyd und Phenylhydroxylamin gebildeten Körper bereits ein Glyoxalderivat vorliegen müsse. Ist das der Fall, so musste auch derselbe Körper sich aus Glyoxal und Phenylhydroxylamin gewinnen lassen. Und in der That gelingt es ohne Schwierigkeit, denselben in quantitativer Ausbeute aus 2 Mol. Phenylhydroxylamin und 1 Mol. Glyoxal in essigsaurer Lösung zu erhalten.

Bei den zahlreichen Analysen des Körpers — sowohl des aus Diazomethan und Nitrosobenzol, wie auch des aus Formaldehyd bezw. Glyoxal und Phenylhydroxylamin gewonnenen, wurde stets weniger Wasserstoff gefunden, als der von A. Nold adoptirten Formel, die durch die Reactionsgleichung

$$2\,C_6H_5NO + 2\,CH_2N_2 = C_{14}H_{14}N_2O_2 + 2\,N_2$$

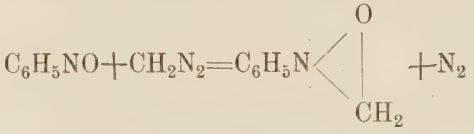
zum Ausdruck kommt, entspricht. Die Analysenwerte liessen sich nicht mit dieser Formel vereinbaren, sondern wiesen auf eine Verbindung hin, die im Molekül 2 Atome Wasserstoff weniger besitzt. Es muss daher die Reaction zwischen Diazomethan und Nitrosobenzol unter Austritt von 2 Atomen Wasserstoff vor sich gehen, nach folgender Gleichung:

$$2\,CH_2N_2 + 2\,C_6H_5NO = C_{14}H_{12}N_2O_2 + H_2 + 2\,N_2.$$

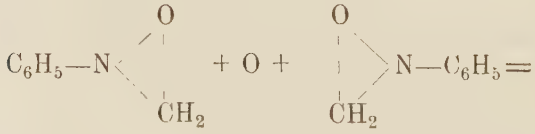
bezw. $2\,CH_2O + 2\,C_6H_5NHOH = C_{14}H_{12}N_2O_2 + H_2 + 2\,H_2O.$

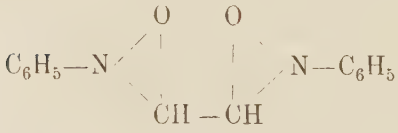
[1]) Ber. 25, II, 2553.

Bei der Reaction zwischen Diazomethan und Nitrosobenzol kommt nun auch die oxydierende Wirkung des Letzteren in Betracht, wofür die Thatsache spricht, dass bei Anwendung molekularer Mengen die Ausbeute ca. 50% der Theorie beträgt und als Nebenprodukt Phenylhydroxylamin und Azoxybenzol — letzteres durch Zusammentritt von Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzol — entsteht. Die Reaction wäre dann in folgender Weise zu interpretieren: Zunächst ist wohl anzunehmen, dass sich ein Molekül Diazomethan unter Abgabe des gesamten Stickstoffs an eine Nitrosogruppe anlagert

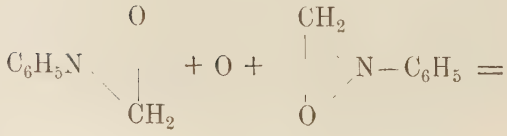


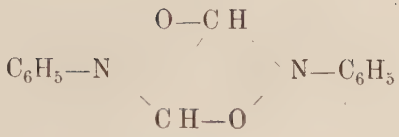
Zwei derartige Moleküle werden dann im Entstehungszustand durch ein unverändertes Molekül Nitrosobenzol oxydiert, welches selbst zu Phenylhydroxylamin reduciert wird:





oder

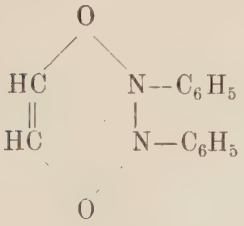




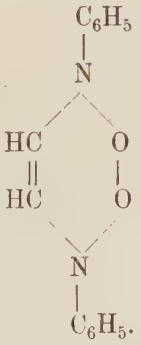
In letzterem Falle hätte sich ein Sechsring mit p=Bindung gebildet. Doch spricht hiergegen die verhältnismässig leichte Spaltung selbst durch verdünnte Säuren, welche der Körper, zumal der aus p-Nitrosodimethylanilin erhaltene, erleidet (s. pag 20).

Theoretisch möglich wären dann noch folgende Constitutionen mit doppelter Kohlenstoffbindung:

1.



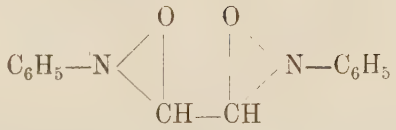
2.



Nach Formel 1 wäre die Verbindung nicht als ein Glyoxalderivat, sondern als ein solches des ungesättigten Alkohols HO—CH=CHOH, des Aethendiols, aufzufassen. Diese Auffassung lässt sich aber schlecht mit der glatten Bildung des Körpers aus Glyoxal und Phenylhydroxylamin vereinigen.

Auch die zweite Formel kommt wohl kaum in Betracht, da derartige Ringe — von der Art der Superoxyde wie Benzildioximsuperoxyd — gegen Säuren eine grosse Beständigkeit zeigen.

Einzig die Formel

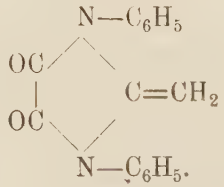


erscheint nach den bisherigen Beobachtungen am wahrscheinlichsten und macht bei der Spaltung die Bildung von Glyoxal und Phenylhydroxylamin — bezw. bei dem Körper mit in p-Stellung befindlicher Dimethylamido-Gruppe die Bildung von p-dimethylamido-phenylhydroxylamin verständlich; letzteres tritt allerdings nicht als solches auf, sondern als p-Nitroso- und p-Amidodimethylanilin, in welche es im Augenblick des Entstehens zerfällt, analog der Bildung von Alkohol und Säure aus einem Aldehyd.

Mit dieser Formel lässt sich auch ohne grosse Schwierigkeit das von Nold nicht aufgeklärte Verhalten gegen Essigsäureanhydrid erklären. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht aus dem Körper, derselbe sei als Derivat des Glyoxals mit

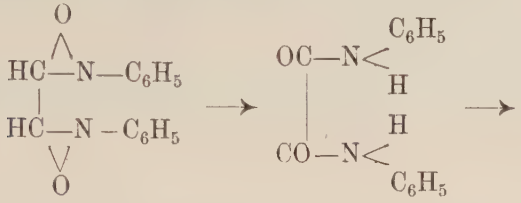
*Glyoxim-N-phenyläther*

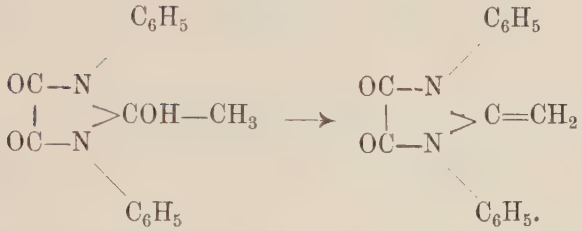
bezeichnet, ein Derivat der Oxalsäure, das Vinylidenoxanilid, von der Formel:



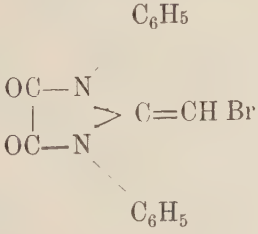
Der Glyoxim-N-phenyläther reagiert bei dieser Reaction wie das isomere Oxanilid, in das er sich auch zunächst umlagert, und aus dem auf dieselbe Weise die neue Verbindung leicht gewonnen werden kann. Das Umlagerungs- und Zwischenprodukt Oxanilid erhält man aus dem Glyoxim-N-phenyläther, wenn man statt

mit Acetanhydrid mit einer Mischung gleicher Volumina Acetanhydrid und Eisessig kocht. Est ist hier eine Analogie mit der Beckmann'schen Umlagerung zu constatieren, bei der ja ebenfalls eine Wanderung der H- und O-atome stattfindet.



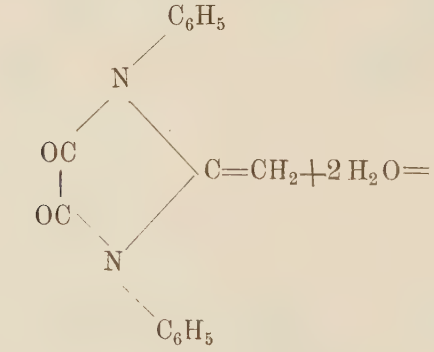


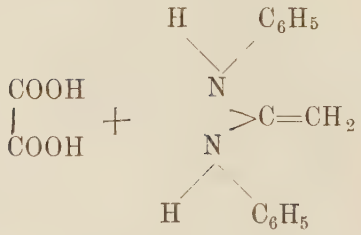
Dass in der als Vinylidenoxanilid bezeichneten Verbindung eine Doppelbindung in der Seitenkette vorhanden ist, zeigt die augenblickliche Oxydation mit Permanganat in alkoholischer Lösung, während Oxanilid, Oxamid und das aus der vorliegenden Verbindung erhaltene Acetdiphenylamidin (siehe später) gegen Permanganat beständig sind. In Chloroformlösung wird das Vinylidenoxanilid durch 2 Atome Brom unter Bromwasserstoffentwicklung in ein ungesättigtes Substitutionsprodukt

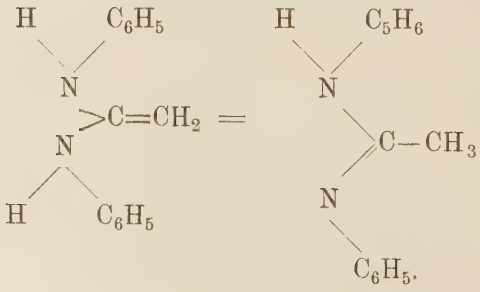


umgewandelt.

Die Verseifung mit alkoholischem Kali, wobei Oxanilid, oxanilsaures Kalium, Anilin und Bromacetdiphenylamidin, letzteres durch das schwer lösliche krystallisierende Permanganatsalz identificiert, entsteht, beweist, dass das Brom in der Seitenkette sich befindet. Die Spaltung des Bromids mit alkoholischer Kalilauge verläuft nicht so glatt wie die des nicht gebromten Vinylidenoxanilids, das quantitativ in Acetdiphenylamidin und oxalsaures Kalium zerlegt wird:







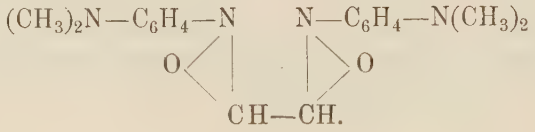
Hiermit wäre die Constitutionsfrage des aus Diazomethan und Nitrosobenzol erhaltenen Körpers und seiner Spaltungsprodukte gelöst.

Das Verhalten der aromatischen Nitrosobasen gegen Diazomethan ist analog und es unterliegt keinem Zweifel, dass diese Verbindungen, — am geeignetsten zur ausführlichen Untersuchung erwies sich der aus p-Nitrosodimethylanilin und Diazomethan erhaltene Körper — dieselbe Constitution besitzen.

## Einwirkung von Diazomethan auf aromatische Nitrosobasen.

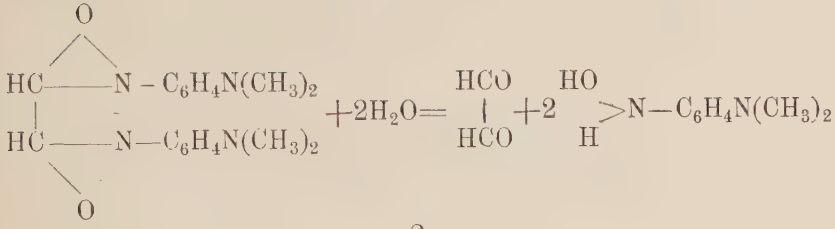
Gleiche Moleküle Diazomethan und Nitrosodimethylanilin in Aether suspendiert wirken unter lebhafter N-entwicklung auf einander ein; hierbei färbt sich die Lösung dunkelbraun, und es scheidet sich ein rotbraunes mikrokrystallinisches Pulver aus; ebenso verhält sich Nitrosodiäthylanilin und das nicht substituierte Nitrosoanilin, bei welch' letzterem aber die Thatsache zu constatieren ist, dass auch bei einem Ueberschuss von Diazomethan eine Methylierung der $NH_2$-Gruppe nicht stattfindet. Eine ähnliche, auffallendere Wahrnehmung konnte bei der Einwirkung von Diazomethan auf p-Nitroso-m-oxydiäthylanilin constatiert werden; das Reactionsprodukt hatte saueren Character, die OH-Gruppe war intact geblieben. Ein negatives Verhalten zeigte Nitrosoantipyrin gegen Diazomethan.

Entsprechend dem aus Nitrosobenzol erhaltenen Körper würde der aus Nitrosodimethylanilin gewonnene mit Tetramethyldiamidoglyoxim — N — phenyläther zu bezeichnen sein.



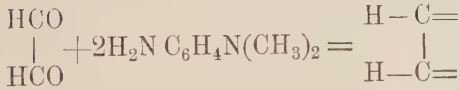
Derselbe wird durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Kalilauge zu Azoxydimethylanilin reduciert; es ist anzunehmen, dass sich hierbei zunächst Nitrosodimethylanilin zurückbildet, welches dann weiter zu Azoxydimethylanilin reduciert wird. Characteristisch vor allem ist die Spaltung, welche der Tetramethyldiamidoglyoxim-N-phenyläther mit essigsaurem bezw. freiem Phenylhydrazin erleidet. Auch hier bildet sich das Glyoxalosazon, doch konnte ich das entsprechende Hydroxylamin nicht erhalten, jedenfalls zersetzt sich dasselbe bei der Temperatur, wo die Reaction eintritt. Sehr wesentlich als Beitrag für die Constitution des Körpers ist die Spaltung durch 20 % Salzsäure in der Kälte. Hierbei bildet sich salzsaures Nitrosodimethylanilin, salzsaures Amidodimethylanilin und freies Glyoxal; beim Abkühlen scheidet sich das erstere ab und kann durch Filtration entfernt werden. Aus dem Filtrat fällt durch Soda ein gelbroter Niederschlag, der aus Xylol in gelbroten Blättchen krystallisiert. Diese neue Verbindung erwies sich als ein Condensationsprodukt von Glyoxal und p-Amidodimethylanilin und wurde auch aus den Componenten in neutraler bezw. sodaalkalischer Lösung erhalten. Dieselbe ist zu bezeichnen als Tetramethyldiamidoglyoxaldianil. Der Verlauf der ganzen Reaction würde folgendermassen zu formulieren sein:

1.



2.

3.



# Experimenteller Teil.

## I.

### Glyoxim-N-Phenyläther.

Bis jetzt war der Glyoxim-N-Phenyläther dargestellt von A. Nold durch Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosobenzol, und von E. Bamberger aus Formaldehyd und Phenylhydroxylamin; als dritte Darstellungsweise füge ich die Bildung aus Glyoxal und Phenylhydroxylamin hinzu.

Zu der abgekühlten essigsauren Lösung von 1 Mol. Glyoxal, dargestellt aus der Bisulfitverbindung durch Zerlegung mit 2 Mol. Schwefelsäure und Erhitzen der Lösung bis zur Entfernung des Schwefeldioxyds, dann Abstumpfen der Schwefelsäure mit Natriumacetat, wurden 2 Mol. Phenylhydroxylamin, in viel Wasser gelöst, zugefügt. Zunächst trübte sich die Flüssigkeit milchig, dann fiel langsam ein gelber flockiger Niederschlag, welcher aus Alkohol in den bekannten goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 182—183° krystallisierte. Die Reaction zwischen Glyoxal und Phenylhydroxylamin verläuft ziemlich langsam und ist erst nach 2 Stunden beendigt. Die Ausbeute ist aber eine recht befriedigende und nahezu der Theorie entsprechend.

0,2615 gaben 0,6762 $CO_2$ und 0,120 $H_2O$.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{12}N_2O_2$,

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 70,0 | 70,5 % C |
| 5,0 | 5,1 % H. |

### Einwirkung von as-Methylphenylhydrazin auf Glyoxim-N-phenyläther.

0,5 Gramm Glyoxim-N-phenyläther, in 10,0 Gramm Eisessig gelöst, wurde mit einer Lösung von 0,8 Gramm as-Methylphenylhydrazinsulfat und der nötigen Menge Natriumacetat auf dem Wasserbad kurze Zeit erwärmt. Auf Zusatz von Wasser fiel ein gelber Niederschlag aus, welcher aus Benzol-Ligroin in kleinen schwachgelbgefärbten Nädelchen vom Schmelzpunkt 221—222° krystallisierte. Dieselben gaben keine Osazonreaction.

0,1879 gaben 34,8 ccm N bei 13° und 743 mm.

Berechnet für die Formel $C_{16}H_{18}N_4$:

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 21,04 | 21,38 % N. |

Das Filtrat reducierte in der Kälte Fehling'sche Lösung, verlor aber diese Fähigkeit auf Zusatz einer Mineralsäure, womit der Beweis für die Bildung von Phenylhydroxylamin bei der Spaltung erbracht ist.

Der Glyoxim-N-phenyläther wird also durch Methylphenylhydrazin in Glyoxalmethylphenylosazon und Phenylhydroxylamin gespalten.

### Einwirkung von Acetanhydrid.

Die Reaction zwischen Glyoxim-N-phenyläther und Acetanhydrid verläuft am besten, wenn man 1 Teil Glyoxim-N-phenyläther, $^1/_4$ Teil geschmolzenes Na-acetat

und 8 Teile Acetanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt. Nach ungefähr 5 Minuten gerät die Flüssigkeit ins Sieden und verbleibt darin auch ohne Wärmezufuhr bis zur Beendigung der Reaction. Auf Zusatz von viel Wasser scheidet sich ein bald krystallinisch erstarrendes Oel ab. Aus der alkoholischen, mit Tierkohle entfärbten Lösung krystallisiert der Körper beim Erkalten in weissen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 210°. Das essigsaure Filtrat von dem Körper enthält etwas Anilin, das mit der Chlorkalkreaction nachgewiesen wurde.

Die Verbindung ist in kaltem Alkohol sowohl wie in Benzol schwer löslich, leicht löslich in Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser. In conc. Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe, welche durch festes Dichromat nicht characteristisch verändert wird. Diese von A. Nold nicht aufgeklärte Verbindung erhielt ich auch aus Oxanilid. Ich verfuhr dabei folgendermassen. 10,0 Oxanilid, 7,0 Natriumacetat und 100,0 Acetanhydrid erhitzte ich am Rückflusskühler zum schwachen Sieden; allmählig trat unter Bräunung Lösung ein. Nach 9 Stunden, als die Flüssigkeit eine tief dunkle Farbe angenommen hatte, liess ich erkalten und setzte dann reichlich Wasser zu, wobei sich eine gelbbraune, erst ölige dann festwerdende Masse abschied. Dieselbe wurde in der hinreichenden Menge Alkohol unter Erwärmen gelöst und vom unzersetzten Oxanilid durch Filtration getrennt. Das Filtrat mit Tierkohle entfärbt, schied beim Einengen 4,3 der neuen Verbindung welche sich als völlig indentisch mit der aus dem Glyoxim-N-phenyläther erhaltenen erwies, aus. Da der Glyoxim-N-phenyläther isomer dem Oxanilid ist, darf man wohl annehmen, dass mit ersterem zunächst eine der Beckmann'schen analoge Umlagerung zu Oxanilid

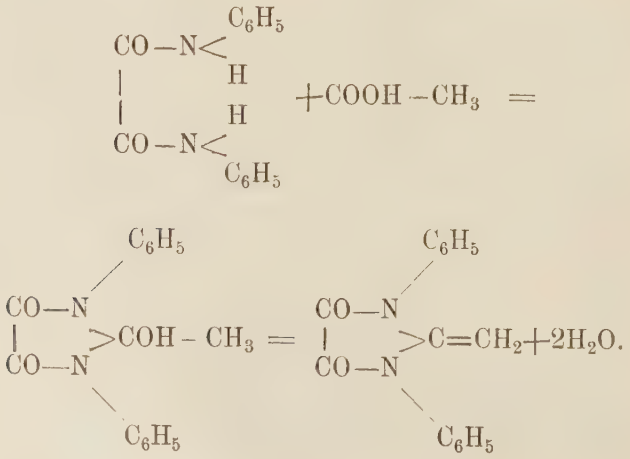
stattgefunden hat und das man in der That auch erhält, wenn man den Glyoxim-N-phenyläther statt mit Acetanhydrid und Natriumacetat mit der 3—4fachen Menge einer Mischung gleicher Volumina Acetanhydrid und Eisessig 5—6 Minuten lang kocht. Schon während der Reaction fällt reines Oxanilid in glänzenden Blättchen aus, das aus kochendem Xylol umkrystallisiert bei 246—247° schmilzt und die characteristische violette Farbenreaction giebt, wenn man zu seiner Lösung in concentrierter Schwefelsäure einige Körnchen Kaliumdichromat giebt und schüttelt.

0,278 gaben 0,7415 $CO_2$ und 0,1178 $H_2O$
0,2178 „ 21,0 ccm N bei 21° C und 743 mm.

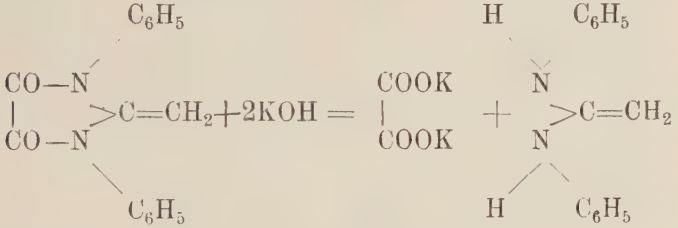
Berechnet für die Formel $C_{16}H_{12}N_2O_2$:

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 72,72 | 72,74 % C |
| 4,54 | 4,7 „ H |
| 10,61 | 10,72 „ N. |

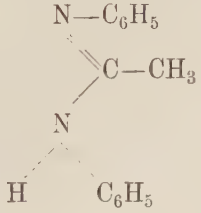
Die Reaction verläuft demnach unter zweimaligem Wasseraustritt nach folgender Gleichung:



Nach dieser Formel ist die Verbindnng als ein Glyoxalinderivat und zwar als ein Substitutionsprodukt des Tetrahydroglyoxalins anzusprechen, so dass sie als Diketodiphenylmethylentetrahydroglyoxalin bezeichnet werden kann. Einfacher ist die Benennung „Vinylidenoxanilid“, womit auch zugleich die Doppelbindung angedeutet wird. Die Bezeichnung Vinyliden $=C=CH_2$ ist aus Vinyl $CH_2=CH-$ in derselben Weise wie Aethyliden $CH_3-CH=$ aus Aethyl $CH_3-CH_2$ abgeleitet worden. Gegen wässerige Säuren ist die Verbindung sehr beständig, durch alkoholische Salzsäure dagegen wird sie leicht in Oxanilid und Essigsäure gespalten. Anders verhält sie sich gegen alkoholisches Kali: sie liefert nach der Gleichung:



oxalsaures Kalium und Vinylidendiphenyldiamin, das sich sofort in s. Acetdiphenylamidin



umlagert.

0,2088 gaben 0,6148 $CO_2$ und 0,1315 $H_2O$.

0,1348 „ 16,2 ccm N bei 18,5 und 745 mm.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{14}N_2$:

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 80,0 | 80,3 % C |
| 6,7 | 7,0 „ H |
| 13,3 | 13,55 „ N. |

Die Identität der Verbindung mit dem längst bekannten Amidin liess sich zweifellos feststellen.

Das Acetdiphenylamidin, leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln, krystallisiert aus kochendem Ligroin in langen weissen verfilzten Nädelchen vom Schmelzpunkt 131°. Weder durch Chlorkalk, Eisenchlorid noch in conc. Schwefelsäure durch festes Dichromat wird es characteristisch gefärbt, doch fällt aus der salzsauren Lösung auf Zusatz von übermangansaurem Kalium ein in roten Blättchen krystallisierendes Permanganatsalz aus, welches sich nach einiger Zeit zersetzt: eine Reaction, die bis jetzt noch nicht allgemein bekannt, vielen Amidinen eigentümlich ist.

Durch Säuren wird das Amidin erst unter Druck in Essigsäure und Anilin gespalten; das erwartete Acetanilid war bereits bei 125° unter Aufnahme der Elemente des Wassers zerlegt; dasselbe erwies sich um vieles weniger widerstandsfähig gegen Säuren als das Amidin.

### Bromierung des Vinylidenoxanilids.

1,0 Vinylidenoxanilid wurde in 10 ccm Chloroform gelöst, zu der auf 0° abgekühlten Lösung liess ich aus einer Bürette solange eine 33 % Bromlösung in Chloroformlösung hinzufliessen, bis ein Tropfen durch Bläuung einer angesäuerten Jodkaliumstärkelösung freies Brom anzeigte. Ich brauchte 1,8 ccm Bromlösung, d. entspricht 2 Atomen Brom. Zugleich aber hatte sich bei der Bromierung Bromwasserstoff gebildet. Nach dem Verdunsten desselben und des Chloroforms im trockenen Luftstrom verblieb ein gelber Firniss, der auf Zusatz von Alkohol krystallinisch wurde. Ich verrieb mit Alkohol, fügte Wasser zu und saugte ab. Aus Aceton

und Wasser krystallisiert die Verbindung in seidenglänzenden Blättchen, aus Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 189°.

0,2048 gaben 0,4208 $CO_2$ und 0,0686 $H_2O$.

0,2783 mit CaO verbrannt und in $HNO_3$ gelöst, wurden nach Volhard titriert und brauchten 10,8 ccm $^1/_{10}$ n Ag $NO_3$.

Berechnet für die Formel $C_{16}H_{11}N_2BrO_2$:

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 56,0 | 56,0 % C |
| 3,2 | 3,7 „ H |
| 23,3 | 22,9 „ Br. |

Die Analyse zeigt, dass kein Bromadditionsprodukt, sondern eine aus diesem durch Bromwasserstoffaustritt entstandene Verbindung vorliegt und jedenfalls die Formel

$$\begin{matrix} CO{-}N(C_6H_5) \\ | \qquad\quad > C{=}CH\,Br \\ CO{-}N(C_6H_5) \end{matrix}$$ besitzt.

Das Bromid entfärbt wie die bromfreie Base in alkoholischer Lösung Permanganat, was auf die Anwesenheit einer Doppelbindung hindeutet.

### Spaltung des Bromids durch alkoholische Kalilauge.

Um zu zeigen, dass das Brom in die aliphatische Seitenkette und nicht in einen der Benzolkerne eingetreten ist, verseifte ich das Bromid mit alkoholischer Kalilauge. Ich verfuhr in der Weise, dass ich das Bromid in der hinreichenden Menge absoluten Alkohols in der Wärme löste und alkoholisches Kali bis zur stark alkalischen Reaction zufügte, dann einmal aufkochte und erkalten liess. Alsbald schieden sich weisse Nädelchen von oxanilsaurem Kalium ab. Aus der concentrierten wässerigen Lösung des Salzes fällt auf Zusatz

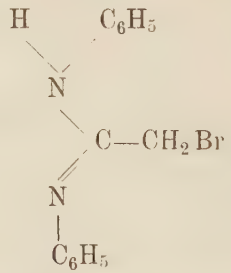
von verdünnter Schwefelsäure Oxanilsäure aus. Aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert, erhielt ich sie in glänzenden wasserfreien Nadeln, die bei 148—149° schmolzen [1]).

0,1817 gaben 0,3868 $CO_2$ und 0,0709 $H_2O$.

Berechnet für die Formel $C_8H_7NO_3$:

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 58,18 | 58,08 % C |
| 4,42 | 4,33 „ H. |

Characteristisch für die Säure ist die intensive blauviolette Färbung, die ihre Lösung in conc. Schwefelsäure mit einigen Körnchen Dichromat erleidet. Das Filtrat von oxanilsaurem Kalium wurde, nachdem das freie Alkali durch Kohlensäure abgestumpft war, verdunstet und dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. wobei alles bis auf Oxanilid — glänzende Blättchen, Schmelzpunkt 244—245° — in Lösung ging, dieselbe enthielt viel Anilin und Spuren einer Bromverbindung, die bei 159° schmilzt, und die ich für Bromacetdiphenylamidin



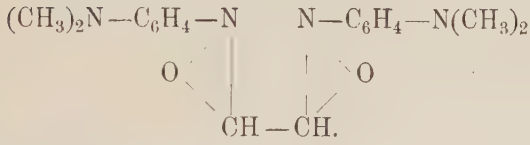
halte, da sie in saurer Lösung durch übermangansaures Kali als ein in dunkelroten Nädelchen krystallisierendes

[1]) Klinger: (Ann. 184, 265) sagt von der Oxanilsäure, dass sie mit 1 Mol. $H_2O$ krystallisiere und an der Luft verwittert; weder die vorliegende noch die zum Vergleich nach Ossian Aschan, Ber. 23, 1820 dargestellte Oxanilsäure zeigte die von Klinger angegebene Eigenschaft.

Permanganatsalz gefällt wird. Auch durch conc. Schwefelsäure und festes Dichromat wird sie, wie das bromfreie Acetdiphenylamidin, nicht gefärbt. Bromanilin konnte nicht nachgewiesen werden.

## II.

### Tetramethyldiamidoglyoxim-N-phenyläther.



Der Körper wird gewonnen durch Eintragen von p-Nitrosodimethylanilin in die æquimolekulare ätherische Diazomethanlösung. In Anwendung kam jedesmal die aus 10 ccm Nitrosomethylurethan [1]) gewonnene ätherische Diazomethanlösung, welche 1,6 g = 50 % der theoretischen Ausbeute an Diazomethan enthält. In diese durch Eiswasser gekühlte Lösung wird allmählig die berechnete Menge (6,0 g) p-Nitrosodimethylanilin eingetragen. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung scheidet sich fast augenblicklich ein dunkelrotes Pulver aus, das in Aether völlig unlöslich ist. Nach ca. 3 Stunden ist die Reaction beendigt; der ausgeschiedene Körper wird dann abgesaugt, mit Aether solange gewaschen, bis das Filtrat kaum noch gefärbt ist und sodann an der Luft getrocknet.

[1]) Ber. 28, I, 856. Mehr wie 10 ccm Nitrosomethylurethan auf einmal zu Diazomethan zu verarbeiten, ist nicht ratsam, da die Ausbeute an letzterem geringer wird; doch kann ein Kolben hinter einander 3 mal ohne wahrnehmbare Abnahme an Diazomethan zur Destillation benutzt werden.

Er stellt so ein dunkelkupferrotes Pulver dar, das beim Zusammendrücken Metallglanz annimmt. Aus 6 Gramm erhält man so 6,0—6,5 Gramm des Einwirkungsproduktes; doch ist dasselbe nicht einheitlich. Das Hauptprodukt, Tetramethyldiamidoglyoxim-N-phenyläther, — zu 60 % ungefähr — kann daraus als schön krystallisierender Körper vom Schmelzpunkt 245° u. Z. isoliert werden, wenn man das mit Aether gewaschene trockene Rohprodukt im Soxhlet mit der sechsfachen Menge Chloroform extrahiert; der reine Körper scheidet sich dann in kleinen stumpfen, glänzenden roten Nädelchen aus der concentrierten Lösung fast vollständig aus. Man wäscht die abgesaugten Krystalle mit wenig Chloroform nach. Aus der eingeengten Mutterlauge, welche nach einiger Zeit noch eine geringe Menge des Körpers ausscheidet, fällt auf Zusatz von Aether ein geringer schmutziggelbbrauner amorpher Niederschlag; in dem Filtrat hiervon scheidet sich nach dem Verjagen des Aethers auf Zugabe von Alkohol ein weisser in Blättchen krystallisierender Körper ab. Der Rest ist Schmiere. Auch durch Lösen des Rohproduktes in Eisessig und wieder Ausfällen mit Wasser lässt sich das Hauptprodukt rein erhalten. Versetzt man das dunkelrote Filtrat mit Soda, so fällt ein schmutzig gelbbrauner Niederschlag aus, der sich aus der Lösung in Chloroform auf Zusatz von Alkohol in silberglänzenden Blättchen ausscheidet. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren — Lösen in wenig Chloroform und Versetzen mit Alkohol — resultieren äusserst leichte stark glänzende Blättchen mit bläulichem Schimmer vom Schmelzpunkt 224—225°, welche sich als identisch mit dem aus der Mutterlauge des aus Chloroform umkrystallisierten Rohmaterials erhaltenen Körper erwiesen [1]).

[1]) Dieser Körper ist wahrscheinlich ein secundär entstandenes Produkt, dessen Natur jedoch noch nicht erkannt ist;

### Eigenschaften des Tetramethyldiamidoglyoxim-N-phenyläthers.

Der Körper ist unlöslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, ebensowenig löst er sich in Aetzalkalien und Wasser; sehr schwer löslich in Benzol und Toluol, leichter in Methyl- und Aethylalkohol und Chloroform, zumal in der Wärme, mit tief weinroter Farbe, beim Erkalten zum grössten Teil als krystallinisches Pulver wieder ausfallend. Sehr leicht löslich in Anilin und Phenol, in ersterem Lösungsmittel mit tief roter, in letzterem mit tief blauer Farbe, welche auf Zusatz von Wasser oder Alkohol in Rot umschlägt. Eisessig löst ihn mit purpurblauer Farbe, beim Erwärmen in rot übergehend, beim Abkühlen wieder die ursprüngliche blaue Färbung zeigend; beim Verdünnen mit Wasser fällt er als ziegelrotes Pulver unverändert wieder aus. Ganz anders wie gegen Essigsäure ist sein Verhalten gegen Mineralsäuren.

Schon von sehr verdünnten Mineralsäuren wird er gelöst, doch ist er aus dieser Lösung durch Soda nicht mehr unverändert wieder zu erhalten (vergl. später).

Der Körper hat nur schwach basische Eigenschaften, was schon daraus hervorgeht, dass er aus der eisessigsauren Lösung durch Wasser wieder ausfällt.

---

er zeigt das Verhalten einer Base; ist in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform; die concentrierte salzsaure Lösung wird durch Fisenchlorid rein blau, auf Zusatz von Wasser violett gefärbt; beim Kochen geht die violette Farbe in tief rot über, zugleich ist der Geruch nach Chinon wahrzunehmen. Am Licht aufbewahrt färbt sich der Körper gelb. Die geringen Mengen, in denen derselbe bis jetzt erhalten wurde, liessen eine nähere Untersuchung desselben nicht zu.

Gegen alkoholisches Kali ist er in der Hitze verhältnismässig sehr beständig, erst anhaltendes Kochen greift ihn an, die dunkelrote Farbe der Lösung schlägt allmählig in braun um, versetzt man dann mit Wasser und extrahiert mit Aether, so resultiert eine braungelbe Masse, die aus Alkohol in gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 241—242° krystallisierte und sich als Azoxydimethylanilin erwies.

Beim Kochen mit Eisessig verändert er sich nicht. Durch Zink und Eissessig wird er schon in der Kälte zu p-Amidodimethylanilin reduciert; mit Chromsäure oxydiert liefert er Chinon.

I.

0,3615 (aus Phenol umkrystallis.) gaben 0,8734 $CO_2$ und 0,221 $H_2O$.
0,205 „ 30,6 N bei 14,4° und 736 mm.

II.

0,3021 (aus Chlorof. umkrystallis.) 0,7315 $CO_2$ und 0,1904 $H_2O$.
0,313 „ 49 ccm N bei 19,1° C u. 736 mm.

Berechnet für die Formel $C_{18}H_{22}N_4O_2$:

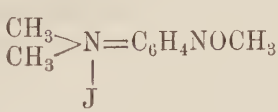
| Berechnet: | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| 66,27 | 65,9 | 66,04 | % C |
| 6,74 | 6,8 | 7,0 | „ H |
| 17,18 | 17,5 | 17,5 | „ N. |

Da Bridge[1]) durch Einwirkung von Jodmethyl auf Chinonoxim neben dem Aether $O{=}C_6H_4{=}N{-}OCH_3$ noch einen roten Körper erhielt, den er für ein polymeres des Aethers hielt, und der sich später mit dem von Herrn Seel[2]) bei der Einwirkung von Diazomethan auf Chinonoxim erhaltenen identisch und ebenfalls als Glyoxalderivat erwies, so war es von Interesse, zu erfahren, wie sich Nitrosodimethylanilin, in gleicher Weise

[1]) Ann. 277, 80 ff.
[2]) Privatmitteilung.

behandelt, verhalten würde. Zu diesem Zweck wurden 1,5 g Nitrosodimethylanilin in möglichst wenig Holzgeist gelöst und dann ein Molekül (1,4 g) Jodmethyl zugefügt. Einer zweiten Lösung wurde ausserdem noch die äquivalente Menge Natriummethylat zugesetzt. Nach 2 Tagen hatten sich aus beiden Lösungen braungrüne Krystalle abgeschieden, die sich nach Verlauf von weiteren 2 Tagen nicht mehr vermehrten. Dieselben wurden gesondert abfiltriert, mit wenig Holzgeist gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die sowohl bei Gegenwart von Natriummethylat als auch ohne dasselbe erhaltenen Krystalle, braune durchscheinende Blättchen, schmolzen gleichmässig bei ungefähr 120° unter starker Gasentwicklung und Zusetzung, lösten sich mit grüner Farbe in Aether, waren fast unlöslich in Wasser und entwickelten mit Alkali beim Erwärmen den Geruch nach Dimethylamin. Der Körper ist demnach eine Addition von Jodmethyl an die tertiäre Base Nitrosodimethylanilin.

bezw.




p-Nitrosophenyltrimethylammoniumjodid.

Nitrosodimethylanilinpseudojodmethylat [1]).

Ein Körper, wie der durch Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosodimethylanilin gebildete, war hierbei nicht entstanden.

---

[1]) Nachdem diese Versuche bereits zu Ende gefährt waren, erschien in den Ber. 30, I, 935 eine Abhandlung L. Knorr's: »Ueber die Addition von Jodmethyl an Nitrosodimethylanilin«, die eine Bestätigung meiner Angaben bildet.

### Einwirkung von Phenylhydrazin auf Tetramethyldiamidoglyoxim-N-phenyläther.

Die doppelte Gewichtsmenge Phenylhydrazin wurde mit dem in der 15fachen Menge 50 % Essigsäure gelösten Körper solange mässig erwärmt, bis die ursprünglich rein bordeauxrote Farbe in gelbbraun umgeschlagen ist. Nach dem Erkalten scheiden sich dichte gelbe Flocken aus, welche nach öfterem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol goldgelbe glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 170—172° darstellten. Auch erhält man den Körper, wenn man zu dem mit wenig Alkohol überschichteten Tetramethyldiamidoglyoxim-N-phenyläther die zweifache Menge Phenylhydrazin hinzufügt und gelinde erwärmt; es tritt zunächst tiefrote Lösung ein, sobald aber der grösste Teil des Alkohols verdampft ist, erfolgt die Reaction sehr energisch und geht ohne weitere Wärmezufuhr zu Ende, wobei die Farbe der Lösung von tiefrot in honiggelb übergeht. Beim Erkalten scheiden sich die gelben Blättchen ab.

Die Verbindung zeigt Hydrazon-Reaction: Rotfärbung mit conc. Schwefelsäure und Dichromat.

0,2124 gaben 0,5489 $CO_2$ und 0,1185 $H_2O$.
0,1845 „ 0,4783 „ „ 0,103 „
0,1042 „ 22,2 ccm N bei 19° und 736 mm.
0,1324 „ 28,4 „ „ 21° „ 735 „

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{14}N_4$:

| Berechnet: | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|
| 70,6 | 70,5 | 70,7 | % C |
| 5,9 | 6,2 | 6,2 | „ H |
| 23,5 | 23,7 | 23,55 | „ N. |

Anfänglich wurde in dieser Verbindung ein neues Hydrazon des Formaldehyds vermutet. Diese Vermutung

fand ihre scheinbare Bestätigung darin, dass es gelang, aus Formaldehyd und Phenylhydrazin unter nachstehenden Bedingungen dieselbe Verbindung zu erhalten: 2 Mol. Formaldehyd = 12 g der 40 % Lösung mit 600,0 ccm 60 % Essigsäure verdünnt, wurden auf einmal zu der auf 70° erwärmten Lösung von 3 Mol. = 33,0 g Phenylhydrazin in 600 ccm 60 % Essigsäure gegeben. Beim Erkalten scheiden sich aus der tief roten Flüssigkeit gelbe Flocken ab, die nach mehreren Stunden abgesaugt wurden. Das noch stark verunreinigte Produkt giebt nach 4—5maligem Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 169—170°, die sich mit dem aus dem Ausgangsmaterial und Phenylhydrazin erhaltenen Körper identisch erwiesen. Nun ist aber diese Verbindung ebensowenig wie die erstere ein Hydrazon des Formaldehyds, sondern das Osazon des Glyoxals, wie es aus Glyoxal und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung entsteht; denn alle drei verhalten sich bei der Oxydation mit Dichromat in Essigsäure vollkommen gleich und liefern Glyoxalosotetrazon. Man erhält die beste Ausbeute an letzterem, wenn man 5 T. Osazon mit 25,0 T. Wasser, welche 4 T. Kaliumdichromat gelöst enthalten, übergiesst und dann nach Zusatz von 4 T. Eisessig auf dem Wasserbad solange erwärmt, bis Schäumung eintritt. Dann wird in Wasser gegossen, abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schöne dunkelrot-violette Blättchen vom Schmelzpunkt 152°.

Analyse des aus dem durch Spaltung des Tetramethyldiamidoglyoxim-N-phenyläther mit Phenylhydrazin erhaltenen Glyoxalosotetrazons.

0,24455 gaben 0,6353 $CO_2$ und 0,1171 $H_2O$.
0,174 „ 36,0 ccm N bei 12,5° und 741 mm.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{12}N_4$:

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 71,18 | 70,85 % C |
| 5,08 | 5,32 „ H |
| 23,73 | 23,88 „ N. |

### Spaltung mit verdünnter Salzsäure.

Der reine [1]) Tetramethyldiamidoglyoxim-N-phenyläther wird in einem Erlenmayerkolben mit der 10fachen

[1]) Bei Anwendung des Rohproduktes, das nur mit Aether gewaschen war, bis letzterer fast farblos ablief, und das bei der Analyse Zahlen lieferte, die nicht sehr von dem des reinen Körpers differierten, erhält man bei der Spaltung mil 20 % Salzsäure ebenfalls salzsaures Nitrosodimethylanilin; aber aus dem Filtrat fällt Soda einen gelbbraunen Niederschlag, der nach öfterem Umkrystallisieren aus Methylalkohol-Aether lange seidenglänzende citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 257° bildet, Aeusserst leicht in Methylalkohol, ist er in Aethylalkohol bedeutend schwerer löslich; schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether und Ligroin. Leicht löslich in Säuren, durch Soda wieder ausfällbar; giebt weder Isonitrilreaction noch Diazoverbindung, reagiert nicht mit Benzoylchlorid, giebt aber eine Nitrosoverbindung. Der Körper ist das Chlorid einer quaternären Base, die aus demselben mit feuchtem Silberoxyd als eine farblose stark alkalisch reagierende Flüssigkeit abgeschieden werden konnte. Dieselbe gestand im Exsiccator nach kurzer Zeit zu einer gelatinösen Masse.

0,12265 gaben 0,2888 $CO_2$ und 0,0834 $H_2O$.
0,1651 » 0,39,215 » » 0,1102 »
0,1211 » 18 c. N bei 17,5 und 730 mm.
0,1628 » 23 » » » 18,2 » 725 »
0,326 » 0,15251 Ag Cl.

Berechnet für die Formel $C_{18}H_{25}N_4Cl$:

| Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| 65,0 | 64,25 | 64,8 % C |
| 7,5 | 7,6 | 7,4 » H |
| 16,8 | 16,5 | 16,5 » N |
| 10,7 | | 10,45 » Cl. |

Menge 20 % Salzsäure übergossen, wobei unter Erwärmung Lösung eintritt. Wenn man nun durch Eintauchen in Eiswasser abküklt, so scheidet sich ein Krystallbrei ab; derselbe wurde abgesaugt und mit salzsäurehaltigem Eiswasser gewaschen; er war gelblich und erwies sich als salzsaures Nitrosodimethylanilin (zu ca 40 % der angewendeten Menge Substanz).

Aus dem Filtrat, einer braunroten Flüssigkeit, fiel auf Zusatz von Sodalösung ein gelbroter Niederschlag, der abgesaugt, nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen auf Thon in heissem Xylol gelöst, daraus in kleinen gelbbraunen Blättchen vom Schmelzpunkt 256—257° krystallisiert.

Der Körper hat basische Eigenschaften; ist fast unlöslich in Wasser, verhältnismässig schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform. In conc. Schwefelsäure löst er sich mit gelbgrüner Farbe, die durch einen Tropfen Salpetersäure tief rot wird. Phenol löst ihn mit kirschroter Farbe, die auf Zusatz von Schwefelsäure augenblicklich verschwindet. Aus der schwach rot gefärbten salzsauren Lösung fällt er auf Zusatz von Sodalösung wieder aus. Die alkoholische oder schwach sauere Lösung der Base wird durch Oxydationsmittel —$FeCl_3$, $KMnO_4$, Br, $K_2Cr_2O_7$ + Essigsäure — intensiv rot gefärbt. Eisessig löst mit tiefblauer Farbe, die auf Zusatz von Wasser verschwindet und gelbbraun wird. Giebt die Methylenblau- und die Bindschedlersche Reaction.

0,1807 (aus Xylol) gaben 0,4868 $CO_2$ und 0,12305 $H_2O$.
0,11 „ „ 18,6 N bei 14° und 736 mm.
0,1858 (aus Chlorof. Benzol) gaben 0,502 $CO_2$ u. 0,1239 $H_2O$.

| Berechnet für die Formel $C_{18}H_{22}N_4$: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| Berechnet: | I. | II. |
| 73,47 | 73,47 | 73,68 % C |
| 7,48 | 7,56 | 7,4 „ H |
| 19,05 | 19,2 | „ N. |

Mit gleichen Gewichtsteilen Phenylhydrazin mässig erwärmt, tritt Lösung und Reaction ein; aus der honiggelben Lösung fällt auf Zusatz von 30 % Essigsäure ein gelber Körper in dichten Flocken aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, stellt er glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 172° dar und erwies sich mit dem Glyoxalosazon, das auch aus dem Ausgangsmaterial gewonnen wurde, identisch.

Diese Wahrnehmung legte es nahe, in der vorliegenden Verbindung eine Condensation zwischen p-Amidodimethylanilin und Glyoxal zu vermuten. Diese Vermutung bestätigte sich auch; denn ich erhielt auf Zusatz von 1 Mol. Glyoxal zu 2 Mol. p-Amidodimethylanilin in neutraler bezw. sodaalkalischer Lösung sofort einen dicken gelbroten Niederschlag, der aus heissem Xylol in den bekannten gelbbraunen Blättchen vom Schmelzpunkt 256—257° krystallisiert.

Die Verbindung hat demnach die Constitution

$$\begin{array}{l} HC{=}N-C_6H_4N(CH_3)_2 \\ | \\ HC{=}N-C_6H_4N(CH_3)_2 \end{array}$$

und ist als Tetramethyldiamidoglyoxaldianil zu bezeichnen.

### Tetraæthyldiamidoglyoxim-N-phenyläther.

Der Körper entsteht bei der Einwirkung molekularer Mengen Diazomethan und Nitrosodiäthylanilin. Das Rohprodukt, ein mennigrotes Pulver mit fast den-

selben Eigenschaften wie der aus Nitrosodimethylanilin erhaltene Körper, liefert aus phenolhaltigem Benzol und Aether oder aus Chloroform und Aether kleine rote glänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 204°.

1.

0,188 gaben 0,4784 $CO_2$ und 0,127 $H_2O$.
0,1378 „ 18 ccm N bei 17,6° und 737 mm.

2.

0,2055 „ 0,5226 $CO_2$ und 0,1426 $H_2O$.

3.

0,1367 „ 0,3483 $CO_2$ „ 0,097 $H_2O$.
0,1818 „ 24,0 cc. N bei 18° und 738 mm.

Berechnet für die Formel $C_{22}H_{30}N_4O_2$:

| Berechnet: | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. |
| 69,1 | 69,4 | 69,35 | 69,5 % C |
| 7,85 | 7,5 | 7,7 | 7,9 „ H |
| 14,65 | 14,6 | | 14,8 „ N. |

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Eykmann ergab folgende Daten:

Phenollösung, Molekulardepression 76°.

| Concentration | Erniedrigung | Mol. Gew. gef. | Mol. Gew. ber. |
|---|---|---|---|
| 1,0284 | 0,21° | 363,7 | 382 |
| 1,9442 | 0,395° | 374,1 | — |
| 3,2865 | 0,665° | 375,6 | — |

### Diamidoglyoxim-N-phenyläther.

Um zu erfahren, wie sich Diazomethan gegen nicht substituiertes Nitrosoanilin verhält, wurde auf 2,0 g p-Nitrosoanilin, welches nach der von O. Fischer, Ber. 20, 2474 angegebenen Methode dargestellt wurde, etwas mehr wie die berechnete Menge Diazomethan

einwirken gelassen. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung schied sich langsam ein hellrotes Pulver ab, welches nach Beendigung der Reaction abfiltriert und mit Aether ausgewaschen wurde. Die neue Verbindung stellt ein leichtes rotes Pulver dar, in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer- bezw. unlöslich, dagegen in Wasser im Gegensatz zu den vorgenannten Verbindungen etwas löslich.

0,0986 gaben 18,4 ccm N bei 17° und 741 mm.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{14}N_4O_2$:

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 20,74 | 21,1 % N. |

Eine Methylierung der $NH_2$-Gruppe hat nicht stattgefunden.

**Tetraæthyldiamido-di-m-oxy-glyoxim-N-Phenyläther.**

In Rücksicht auf die vorhandene OH-Gruppe im p-Nitroso m-oxydiäthylanilin wurden auf ein Molekül dieser Base 2 Mol. Diazomethan einwirken gelassen. Die Stickstoffentwicklung ging sehr träge von statten; auch trat kein wesentlicher Farbenumschlag ein, wie dies bei den vorhergehenden Reactionen der Fall war. Nach 8stündigem Stehen wurde, da sich nur sehr wenig eines festen Körpers ausgeschieden hatte, die Hälfte des Aethers abdestilliert, mit dem zugleich noch eine ziemliche Menge Diazomethan überging, sodann wurde abfiltriert und der Rückstand mit Aether erschöpft. Die neue Verbindung bildet ein lockeres dunkelgrünes, fast schwarzes mikrokrystallinisches Pulver, das in Alkalien mit tief blauroter Farbe löslich ist, und aus dieser Lösung durch Essigsäure wieder ausgefällt wird. Der Körper krystallisiert in diamantglänzenden dunkelgrünen Nädelchen vom Schmelzpunkt 168° aus Benzol, das ihn mit prachtvoll roter Farbe löst.

Ausbeute: Aus 4 Gramm erhielt ich 1,08 der neuen Verbindung. Das Filtrat hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers einen dunklen Firniss, der nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

0,092 gaben 11,2 ccm N bei 18,3° und 738 mm.

Berechnet für die Formel $C_{22}H_{30}N_4O_2$:

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 13,5 | 13,6 % N. |

Die Hydroxylgruppe ist auffallender Weise intact geblieben.

## Verhalten von Diazomethan gegen Nitrosodimethylphenylpyrazolon.

In derselben Weise, wie bei den vorhergehenden Versuchen wurde auf 1 Mol. Nitrosodimethylphenylpyrazolon die æquivalente Menge Diazomethan einwirken gelassen. Es fand — selbst in der Wärme — keine Einwirkung statt, und konnte nach 24 Stunden das Nitrosodimethylphenylpyrazolon unverändert wieder gewonnen werden.

# Inhalt.


Seite

**Einleitung** . . . . . 7

**Theoretischer Teil** . . . . . 11

Constitution und Verhalten der aus Diazomethan und aromatischen Nitrosokörpern erhaltenen Verbindungen . . . . . 11

Einwirkung von Diazomethan auf aromatische Nitrosobasen . . . . . 19

**Experimenteller Teil** . . . . . 23

I.

Glyoxim-N-phenyläther . . . . . 23

Einwirkung von as-Methylphenylhydrazin . . . . . 24

Einwirkung von Acetanhydrid: Vinylidenoxanilid . . . 24

Bromvinylidenoxanilid . . . . . 28

Spaltung des Bromvinylidenoxanilids mit alkoholischer Kalilauge . . . . . 29

II.

Tetramethyldiamidoglyoxim-N-phenyläther . . . . . 31

Eigenschaften . . . . . 33

Einwirkung von Phenylhydrazin . . . . . 36

Spaltung mit verdünnter Salzsäure . . . . . 38

Tetraäthyldiamidoglyoxim-N-phenyläther . . . . . 40

Diamidoglyoxim-N-phenyläther . . . . . 41

Tetraäthyldiamido-di-m-oxy-glyoxim-N-phenyläther . . 42

Verhalten von Diazomethan gegen Dimethylphenylpygrazolon . . . . . 43